

28dec01 14:55:34 User244515 Session D1333.1  
Sub account: 038266-0290579 CDW  
File 351:Derwent WPI 1963-2001/UD,UM &UP=200176

1/5/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001861306

WPI Acc No: 1977-82339Y/197746

Catalyst for hardening a mixt. of epoxy resin and isocyanates - comprises titanium or zirconium cpd.

Patent Assignee: HITACHI LTD (HITA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 77042432	B	19771024				197746 B
JP 50138097	A	19751104				197746

Priority Applications (No Type Date): JP 7444546 A 19740422

Abstract (Basic): JP 77042432 B

The IVA-th group metal org. cpds. (1) titanic acid esters or zirconic acid esters, (2) Ti or Zr chelates of beta-diketones, ketoesters, amino alcohols., glycols, diamines, dioxims, amino acids, or oxy acids, and (3) Ti acylates or Zr acylates are used as the hardening catalyst.

In an example a mixt. of 100 pts. DER-332 (epoxy resin, Dow Chemical) and 214 pts. diphenylmethanediisocyanate was mixed with 2.43 pts. Ti (iso-Pr)<sub>4</sub> and hardened for 2 and 10 hr. resp. at 150 and 225 degrees to give a specimen contg. isocyanurate and oxazolidone ring.

Title Terms: CATALYST; HARDEN; MIXTURE; EPOXY; RESIN; COMPRISE; TITANIUM; ZIRCONIUM; COMPOUND

Derwent Class: A21; A25; A60; E12

International Patent Class (Additional): B01J-031/38; C08G-018/22

File Segment: CPI



① 日本国特許庁

# 公開特許公報

(2,000円)

特 許

43 特許法第38条ただし書の  
規定による特許出願  
昭和 49 年 4 月 22 日

特許庁長官 殿

フ リ ガ ナ  
発 明 の 名 称 エポキシ-イソシアネートの硬化用触媒  
特許請求の範囲に記載された発明の数 ( 2 )

発 明 者

フ リ ガ ナ  
住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号  
フ リ ガ ナ  
氏 名 株式会社 日立製作所 日立研究所内  
査 田 健 一 (ほか 1 名)

特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
名 称 (510)株式会社 日立製作所  
代 表 者 青 山 博 吉

代 理 人

居 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
株式会社 日立製作所 内  
電 話 東京 270-2111 (大代表)  
氏 名 (6189)弁 理 士 高 橋 明

①特開昭 50-138097

④3公開日 昭50.(1975) 11.4

②1特願昭 49-44546

②2出願日 昭49.(1974) 4.22

審査請求 有 (全7頁)

庁内整理番号 6685 45

7311 45  
6685 45  
7229 4A

⑤2日本分類

26(5)K21  
26(5)G13  
13(9)G421  
26(5)G14

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>

C08G 59/68  
C08G 18/58  
C08G 18/22

## 明 細 書

発明の名称 エポキシ-イソシアネートの硬化用触媒

特許請求の範囲

1. 元素周期律表第ⅣA族金属の有機化合物からなるエポキシ-イソシアネートの硬化用触媒。
2. 元素周期律表第ⅣB族金属化合物として
  - ① チタン酸エステル、ジルコン酸エステル
  - ② β-ジケトン、ケトエステル、アミノアルコール、グリコール、ジアミン、ジオキシム、アミノ酸、オキシ酸等によつてキレート化させたチタニウムもしくはジルコニウムのキレート化合物
  - ③ チタニウムアシレート化合物、ジルコニウムアシレート化合物から選ばれる少なくとも一種以上配合することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエポキシ-イソシアネートの硬化触媒。

発明の詳細な説明

本発明はエポキシ-イソシアネートの硬化用触媒に関する。

媒に関する。

近年、多官能エポキシ化合物と多官能イソシアネート化合物とよりなる熱硬化性樹脂が広く使用されるようになってきている。この熱硬化性樹脂を硬化させる際には第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物等が硬化触媒として使用されている。

ところがこれらの触媒を添加して60℃以上に加熱すると極端に反応性が高くなり、ポットライフがなくなる。そのため大型構造物の注型は困難であり、また注型出来た場合にもその急激な反応による発熱のため熱衝撃を受けクラックが生じやすい。そこで急激な反応を抑制するために触媒の添加量を減少させたり、硬化温度を低くしたりした所、硬化物の特性低下をきたすといつた欠点があつた。一方大型構造物を注型する場合には、注型をしやすくするために高温にして樹脂の粘度を下げて含浸を行なう方が有利である。そこで比較的低温下で含浸させ、硬化させる時にも発熱量の少ない触媒、すなわち硬化が徐々に進行する触媒

が必要とされている。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を除去し、比較的高温下でも反応が徐々に進行する新しいタイプの触媒を提供するにある。

本発明の触媒は元素周期表第ⅣA族金属の有機化合物からなり、多官能エポキシ化合物とイソシアネート化合物を必須成分とする組成物にイソシアレート結合とオキサゾリドン結合を生成せしめ得るものである。

多官能エポキシ化合物としては例えばビスフェ  
ノール A のジグリシジルエーテル、ブタジエンジ  
エポキシサイド、3、4-エポキシシクロヘキシル  
メチル-(3、4-エポキシ)シクロヘキサンカ  
ルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサ  
イド、4、4'-ジ(1、2-エポキシエチル)ジ  
フェニルエーテル、4、4'-(1、2-エポキシ  
エチル)ビス(3、4-エ  
ポキシシクロヘキシル)プロパン、レゾルミンの  
ジグリシジルエーテル、フロログルシンのジグリ  
シジルエーテル、メチルフロログルシンのジグリ

シクロエーテル、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキサノン、5,5-スビロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-m-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)アジペート、N, N'-m-フェニレンビス(4,5-エポキシ-1,2-シクロヘキサノカルボキシイミド)などの2官能のエポキシ化合物  
パラアミノフェノールのトリグリシジルエーテル  
ポリアリルグリシジルエーテル、1,3,5-トリ(1,2-エポキシエチル)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラグリシジドキシベンゾフェノン、テトラグリシドキシテトラフェニルエタン、フェニルホルムアルデヒドノボラツクのポリグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルなどの3官能以上のエポキシ化合物が用いられる。

上記多官能エポキシ化合物の内では、特にフェノールホルムアルデヒドノボラックのポリクリシ

ジルエーテルが有用である。

また多官能のイソシアネート化合物としてはメタンジイソシアネート、ブタン-1, 1'-ジイソシアネート、エタン-1, 2'-ジイソシアネート、ブタン-1, 2'-ジイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、プロパン-1, 3'-ジイソシアネート、ブタン-1, 4'-ジイソシアネート、2-ブテン-1, 4'-ジイソシアネート、2-メチルブタン-1, 4'-ジイソシアネート、ペンタン-1, 5'-ジイソシアネート、2, 2-ジメチルペンタン-1, 5'-ジイソシアネート、ヘキサン-1, 6'-ジイソシアネート、ヘプタン-1, 7'-ジイソシアネート、オクタン-1, 8'-ジイソシアネート、ノナン-1, 9'-ジイソシアネート、デカン-1, 10'-ジイソシアネート、ジメチルシランジイソシアネート、ジアフェニルシランジイソシアネート、 $\omega$ - $\omega'$ -1, 3-ジメチルベンゼンジイソシアネード、 $\omega$ - $\omega'$ -1, 4-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 $\omega$ - $\omega'$ -1, 3-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 $\omega$ - $\omega'$ -1, 4-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート。

エニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート, 4, 4'-ジメトキシジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート, ジフェニルサルファイド-4, 4'-ジイソシアネート, ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネートなどの2官能のイソシアネート化合物, ポリメチレンポリフェニルイソシアネート, トリフェニルメタントリイソシアネートトリス(4-フェニルイソシアネートチオホスフェート), 3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトライソシアネートなどの3官能以上のイソシアネート化合物が用いられる。

また、これらのイソシアネート化合物の2量体3量体も用いることができる。なお、前記、エポキシ化合物およびイソシアネート化合物をそれぞれ1種または2種以上用いることができる。

多官能エポキシ化合物と多官能イソシアネート化合物との配合割合は前者1当量に対し後者を1.5当量以上にする事が架橋させる上で必要である。

また、多官能イソシアネート化合物が5当量以

上になると硬化物の特性が著しく脆くなる傾向がある。

上記の組成物にイソシアネート結合とオキサゾリドン結合とを生成させて硬化させる本発明の触媒はチタン, ジルコニウム等の元素周期律表第IV族金属の有機化合物である。

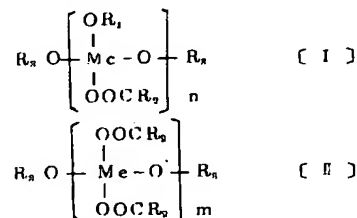
それらの触媒としては、式  $\text{Me}(\text{OR})_4$  [式中 Me はチタン又はジルコニウムであり、Rはアルキル基である] で示されるアルコキシドがある。例えばテトライソプロピルチタネート, テトラノルマルブチルチタネート, テトラステアシルチタネート, テトラキス(2-エチルヘキシル)チタネート, ブチルチタネートダイマー, 重合テトラブチルチタネート, テトラエチルジルコネート, テトライソプロピルジルコネート, テトラノルマルブチルジルコネート, テトラノルマルペンチルジルコネート, テトラノルマルヘプチルジルコネート, テトラノルマルオクチルジルコネート等がある。

またβ-ジケトン, ケトエステル, アミノアル

コール, グリコール, ジアミン, ジオキシム, アミノ酸, ヒドロキシ酸等によつてキレート化されたチタンキレート化合物及びジルコニウムキレート化合物がある。たとえばチタンアセチルアセトネート, ジフェノキシチタニウムビス(アセチルアセトネート), ジイソプロポキシチタンビス(アセチルアセトネート), ポリビス(アセチルアセトネート)チタンオキシド, チタンラクトートエチルエステル, チタントリエタノールアミネート, グリコレートチタネート(例えば、松本製薬工業社より商品名オルガチットOGとして発売されている、チタンを約5.2%含有するチタンオクチレングリコレート, テトラオクチレングリコレート, ジ- $\alpha$ -ブチルヘキレングリコールチタネート), チタンラクトートアンモニウム塩, ビス(セチルアルデヒド-2-ヒドロキシエチルアミン)チタネート, テトラキス(アセチルアセトネート)ジルコネート, ジルコニウムヒドロキシアンモニウムラクトート, アンモニウムジルコンラクトート, ジルコンアセチルアセトネート

アンモニウムラクトート等がある。

また一般式



(式中: Me はチタンまたはジルコニウムであり  $\text{R}_1$  はアルキル基であり、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  はアルキル基または水素であり、n 及び m は1以上の数である)

で示されるチタンアシレート化合物及び、ジルコニウムアシレート化合物がある。例えばポリヒドロキシチタンステアレート, ポリイソプロポキシチタンステアレート, ジルコニルアセトネート, ジルコニルナフテネート, ジルコニルオクチレート, ジルコニルラウレート, ジルコニルバルミテート, ジルコニルステアレート, ポリヒドロキシジルコニルステアレート, ポリイソプロポキシジ

ルコニルステアレート、ポリヒドロキシジルコニ  
ルオクテート、等がある。

上記触媒の少なくとも1種を前記多官能エポキ  
シ化合物と多官能イソシアネート化合物との混合  
物に、イソシアネート成分に対して0.01~0.5  
モル%の量で使用するのが好ましい。

以下、実施例によつて本発明を更に具体的に説  
明する。

#### 実施例 1.

ダウ社製ビスフェノール型エポキシ樹脂 (DE  
R-332) 100重量部と武田薬品工業社製ジ  
フェニルメタンジクソシアネート (タケネート  
300S) 214重量部とからなる混合物に松本  
製薬工業社製テトラインプロピルチタネート (商  
品名オルガチツトP) を2.43重量部添加し、  
150℃で2時間、225℃で10時間硬化させ  
た。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べた  
ところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$  およ  
びイソシアネート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$  の  
吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基  
因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基  
因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

た。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べた  
ところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$  およ  
びイソシアネート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$  の  
吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基  
因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基  
因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

#### 実施例 4.

100重量部の上記DER-332と214重  
量部の上記タケネート300Sとからなる混合物  
に松本製薬工業社製テトラ-2-エチルヘキシル  
チタネート (商品名オルガチツトQ) を4.84重  
量部添加し、150℃で2時間、225℃で10  
時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペ  
クトルを調べたところ、エポキシ基に基因する  
 $910\text{ cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する  
 $2275\text{ cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシア  
ヌレート環に基因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキ  
サリドン環に基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が表  
われた。

#### 実施例 5.

する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基  
因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

#### 実施例 2

100重量部の上記DER-332と214重  
量部の上記タケネート300Sとからなる混合物  
に松本製薬工業社製テトラノルマルブチルチタネ  
ート (商品名オルガチツトB) を2.92重量部添  
加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬  
化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを  
調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアネート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$   
の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基  
因する $1710\text{ cm}^{-1}$  および、オキサゾリドン環  
に基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

#### 実施例 3.

100重量部の上記DER-332と214重  
量部の上記タケネート300Sとからなる混合物  
に松本製薬工業社製テトラステアシルチタネート  
(商品名オルガチツトS) を9.64重量部添加し  
150℃で2時間、225℃で10時間硬化させ

100重量部の上記DER-332と214重  
量部の上記タケネート300Sとからなる混合物  
に松本製薬工業社製ブチルチタネートダイマー  
(商品名オルガチツトDB) を4.72重量部添  
加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬  
化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを  
調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアネート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$   
の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基  
因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に  
基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

#### 実施例 6.

100重量部の上記DER-332と214重  
量部の上記タケネート300Sとからなる混合物  
に松本製薬工業社製タンアセチルアセトネート  
(商品名オルガチツトAA) を4.16重量部添  
加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬  
化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを  
調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアネート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$

の吸収が消失し、新たにイソシアレート環に基  
因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサソリドン環に  
基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

実施例7.

100gの部の上記DER-332と214g  
部の上記タケネート3008とからなる混合物  
に松本製薬工業社製タタンラクテートアンモニウ  
ム塩（商品名オルガテットLA）を2.99gの部  
添加し、150℃で2時間、225℃で10時間  
硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトル  
を調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアレート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$   
の吸収が消失し、新たにイソシアレート環  
に基因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサソリ  
ドン環に基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

実施例8.

100gの部の上記DER-332と214g  
部の上記タケネート3008とからなる混合物  
に松本製薬工業社製タタンラクテートエチルエ  
ステル（商品名オルガテットLE）を3.43gの部

添加し、150℃で2時間、225℃で10時間  
硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトル  
を調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアレート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$   
の吸収が消失し、新たにイソシアレート環  
に基因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサソリ  
ドン環に基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

実施例9.

100gの部の上記DER-332と214g  
部の上記タケネート3008とからなる混合物  
に松本製薬工業社製タタンIIエタノールアミ  
ネート（商品名オルガテットEA）を4.95gの部  
添加し、150℃で2時間、225℃で10時間  
硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトル  
を調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアレート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$   
の吸収が消失し、新たにイソシアレート環  
に基因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサソリ  
ドン環に基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

実施例10.

100gの部の上記DER-332と214g  
部の上記タケネート3008とからなる混合物  
に松本製薬工業社製タタンラクテートコレ  
スト（商品名オルガテットOG）を5.91gの部  
添加し、150℃で2時間、225℃で10時間  
硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトル  
を調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアレート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$   
の吸収が消失し、新たにイソシアレート環  
に基因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサソリ  
ドン環に基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

実施例11.

100gの部の上記DER-332と214g  
部の上記タケネート3008とからなる混合物  
に松本製薬工業社製ポリヒドロキシタタ  
ンステアレート（商品名オルガテットHS）を5.63g  
の部添加し、150℃で2時間、225℃で10  
時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペ  
クトルを調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアレート基に基因する $2275$

$\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアレート環  
に基因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサソリ  
ドン環に基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

実施例12.

100gの部の上記DER-332と214g  
部の上記タケネート3008とからなる混合物  
に松本製薬工業社製ポリイソプロポキシタタ  
ンステアレート（商品名オルガテットPS）を6.35  
gの部添加し、150℃で2時間、225℃で10  
時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペ  
クトルを調べたところ、エポキシ基に基因する $910\text{ cm}^{-1}$   
およびイソシアレート基に基因する $2275\text{ cm}^{-1}$   
の吸収が消失し、新たにイソシアレート環  
に基因する $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサソリ  
ドン環に基因する $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われた。

実施例13.

100gの部の上記DER-332と214g  
部の上記タケネート3008とからなる混合物  
に松本製薬工業社製ジフェノキシタタニウムビス  
（メチルアセトアセテート）（略号TMAP）を

3.98 重疊部添加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する910  $\text{cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する2275  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する1710  $\text{cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基因する1750  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

## 実施例14.

100 重疊部の上記DER-332と214 重疊部の上記タケネート3008とからなる混合物に松本製薬工業社製テトラキス(アセチルアセトネート)ジルコネート(商品名ソラブレックスMC-400)を4.18 重疊部添加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する910  $\text{cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する2275  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する1710  $\text{cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基因する1750

$\text{cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

## 実施例15.

100 重疊部の上記DER-332と147 重疊部の武田薬品工業社製トリレンジイソシアネート(商品名タケネート80)とからなる混合物にテトラノルマルチタネート(オルガチットR)を2.87 重疊部添加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する910  $\text{cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する2275  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する1710  $\text{cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基因する1750  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

## 実施例16.

100 重疊部の上記DER-332と147 重疊部の上記タケネート80とからなる混合物にチタンアセチルアセトネート(オルガチットAA)を3.07 重疊部添加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸

収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する910  $\text{cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する2275  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する1710  $\text{cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基因する1750  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

## 実施例17.

100 重疊部の上記DER-332と147 重疊部の上記タケネート80とからなる混合物にチタントリエタノールアミネート(オルガチットEA)を3.90 重疊部添加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する910  $\text{cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する2275  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する1710  $\text{cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基因する1750  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

## 実施例18.

100 重疊部の上記DER-332と147 重

疊部の上記タケネート80とからなる混合物にチタンオクチレンジクロレート(オルガチットUG)を4.07 重疊部添加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する910  $\text{cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する2275  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する1710  $\text{cm}^{-1}$  および、オキサゾリドン環に基因する1750  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

## 実施例19.

100 重疊部の上記DER-332と147 重疊部の上記タケネート80とからなる混合物にテトラキス(アセチルアセトネート)ジルコネート(ソラブレックスMC-400)を4.12 重疊部添加し、150℃で2時間、225℃で10時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する910  $\text{cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する2275  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環

に基因する  $1710\text{ cm}^{-1}$  および、オキサゾリドン環に基因する  $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

#### 実施例 2.0.

シエル化学社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂（商品名エビコート 154）100 重量部と 176 重量部の上記タケネート 3008 とからなる混合物にチタンアセチルアセトネート（オルガチット AA）を 2.56 重量部添加し、150℃で 2 時間、225℃で 10 時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する  $910\text{ cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する  $2275\text{ cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する  $1710\text{ cm}^{-1}$  および、オキサゾリドン環に基因する  $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

#### 実施例 2.1.

100 重量部の上記エビコート 154 と 176 重量部の上記タケネート 3008 とからなる混合物にテトラキス（アセチルアセトネート）ジルコネートを 3.43 重量部添加し、150℃で 2 時間

特開 昭50-138097 (7)  
225℃で 10 時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する  $910\text{ cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する  $2275\text{ cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する  $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基因する  $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

#### 実施例 2.2.

100 重量部の上記 DER-332 と 214 重量部の上記タケネート 3008 とからなる混合物に松本製薬工業社製ポリビス（アセチルアセトネート）チタンオキシド（略号 PTA O）を 2.32 重量部添加し、150℃で 2 時間、225℃で 10 時間硬化させた。この硬化物の赤外線吸収スペクトルを調べたところ、エポキシ基に基因する  $910\text{ cm}^{-1}$  およびイソシアネート基に基因する  $2275\text{ cm}^{-1}$  の吸収が消失し、新たにイソシアヌレート環に基因する  $1710\text{ cm}^{-1}$  およびオキサゾリドン環に基因する  $1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が表われた。

上記の実施例からも明らかなように、多官能エ

ポキシ化合物と多官能イソシアネート化合物からなる組成物に元素周期律表第Ⅳ族金属の有機化合物を触媒として用いる事により、イソシアヌレート結合とオキサゾリドン結合とを生成させる事が出来る。

#### 添附書類の目録

- |               |     |
|---------------|-----|
| (1) 明 細 書     | 1 通 |
| (2) 図 面       | 1 通 |
| (3) 要 任 状     | 1 通 |
| (4) 特 許 出 願 本 | 1 通 |
| (5) 出 願 手 続 料 | 1 通 |

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

#### 発 明 者

所 在 地 茨城県日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内  
氏 名 界 昌 彦

代理人 弁理士 高橋 朝夫